

Rec'd PCT/PTO 28 MAR 2005 #2
ST/JP03/12357

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

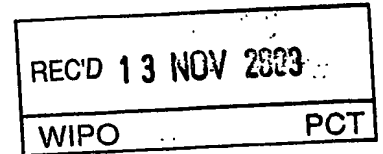
26.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-317568
[ST. 10/C]: [JP2003-317568]



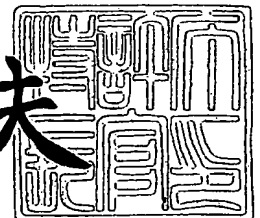
出 願 人
Applicant(s): 日立化成工業株式会社
独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-004640
【提出日】 平成15年 9月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/00
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社 総合研究所内
 【氏名】 松谷 寛
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
 【氏名】 内丸 祐子
【特許出願人】
 【識別番号】 000004455
 【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 301021533
 【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代理人】
 【識別番号】 100088155
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092657
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 寺崎 史朗
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-282005
 【出願日】 平成14年 9月26日
【持分の割合】 70/100
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014708
 【納付金額】 14,700円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0113526

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

分子構造中にボラジン骨格を有する成分を含有して成り、比誘電率が 2.6 以下であり、ヤング率が 5 G P a 以上であり、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A} / \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする絶縁被膜。

【請求項 2】

金属不純物含有量が 3 0 p p m 以下のボラジン系樹脂組成物から形成されて成る、請求項 1 記載の絶縁被膜。

【請求項 3】

導電層が設けられた基体と、該基体上に設けられており且つ請求項 1 又は 2 に記載の絶縁被膜から成る層間絶縁膜と、を備える電子部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁被膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、ボラジン系化合物を含む絶縁被膜、及びそれを用いた電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

昨今の通信機器の小型化、高出力化、及び信号の高速化に伴い、CMPによる膜平坦化の実現とも相俟って、電子部品の絶縁被膜（IMD：メタル層間絶縁膜、ILD：メタル下層間絶縁膜、PMD：前メタル絶縁膜等）には、耐熱性、機械特性、吸湿性、接着性、成形性、高エッチ選択比、等の他、特に低比誘電率が求められている。

【0003】

これは一般に、配線の信号の伝搬速度（ v ）と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率（ ϵ ）とは、 $v = k / \sqrt{\epsilon}$ （ k は定数）で表される関係を有しており、信号の伝搬速度を高速化して配線遅延を低減するためには、使用する周波数領域を高くし、或いは、絶縁材料の比誘電率を極力低くする必要があるからである。

【0004】

このような絶縁被膜材料として量産ベースで現在実用化されている低誘電率材料としては、比誘電率が3.5程度のSiO₂膜（CVD法）が挙げられ、その他に、比誘電率が2.6～3.0の有機SOG（Spin On Glass）、有機ポリマー等の検討が進行中である。また、比誘電率が2.6未満と更に小さい絶縁被膜材料として、膜中に空隙を有するポーラス材が提案されており（例えば、特許文献1及び2参照）、LSIの層間絶縁被膜に適用するための検討が盛んに行われている。

【0005】

また、他の低誘電率材料としては、ベンゼンの炭素原子が窒素原子及びホウ素原子で置換された分子構造を有するボラジンは、ベンゼンに比して誘電率の計算値が低いことが知られている（例えば、特許文献3参照）。また、ボラジン含有ケイ素ポリマー薄膜が高い耐熱性を有することが知られている（例えば、特許文献4参照）。

【特許文献1】特開平11-310411号公報

【特許文献2】特開平11-322992号公報

【特許文献3】特開2000-340689号公報

【特許文献4】特開2002-155143号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記従来のポーラス化によって低誘電率化が達成される絶縁被膜は、低誘電率化が助長されるにつれて膜強度の低下を伴う傾向にあり、例えばCMP等により膜の平坦化を行う際に、膜の剥がれといった不都合が生じ易くなってしまい、プロセス適応性や、かかる絶縁被膜を用いたデバイスの信頼性が低下してしまうといった大きな問題があった。また、上記従来のボラジン含有化合物は、合成の際に白金等の金属触媒を使用するため、これを絶縁被膜材料として用いる場合、得られる絶縁被膜中に白金等の金属成分が不可避免的に不純物として残留してしまう。例えば、層間絶縁膜中に金属性不純物が存在すると、リーク電流が発生し、絶縁膜としての性能が低下又は劣化する要因となり得る。

【0007】

そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、機械強度及び電気特性を十分に高めることができる絶縁被膜、及び、配線遅延を有効に防止できると共に機械強度に優れ且つ信頼性を向上できる電子部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明者による絶縁被膜は、分子構造中にボラジン骨格を

有する成分を含有して成り、比誘電率が2.6以下であり、ヤング率が5 GPa以上であり、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下であることを特徴とする。

【0009】

このように構成された絶縁被膜は、その比誘電率が2.6以下とされており、従来の有機ポリマーに施されていたような低比誘電率化のためのポーラス化が不要である。よって、ポーラス化に起因する膜強度の低下が防止される。また、ヤング率が5 GPa未満であると、膜の機械特性が劣り、かかる絶縁被膜を層間絶縁膜として用いたときに平坦化プロセスに適合しないといった不都合がある。さらに、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下であると、かかる絶縁被膜を例えば層間絶縁膜として用いたときに素子等のデバイス特性の悪化を生じるおそれがある。

【0010】

また、本発明の絶縁被膜は、金属不純物含有量が30 ppm以下のボラジン系樹脂組成物から形成されて成るものであると好ましい。原料となるボラジン系樹脂組成物中の金属不純物含有量が30 ppmを超えると、本発明の絶縁被膜を例えば極微細構造を成す多層配線の層間絶縁膜として用いたときに要求される低比誘電率を達成できないことがあり、或いはリーク電流の発生が顕著となってしまうおそれがある。

【0011】

また、本発明による電子部品は、本発明の絶縁被膜を用いて有効に構成される半導体装置や液晶装置といった電子デバイスを構成するものであって、すなわち、導電層が設けられた基体と、この基体上に設けられており且つ本発明による絶縁被膜から成る層間絶縁膜とを備えるものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の絶縁被膜によれば、誘電率が十分に小さくされるので電気特性に優れると共に、ポーラス化による低誘電率化を要しないので機械強度を十分に高めることができる。また、本発明の電子部品によれば、本発明の絶縁被膜を備えることにより、配線遅延を有効に防止できると共に機械強度に優れ且つ信頼性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

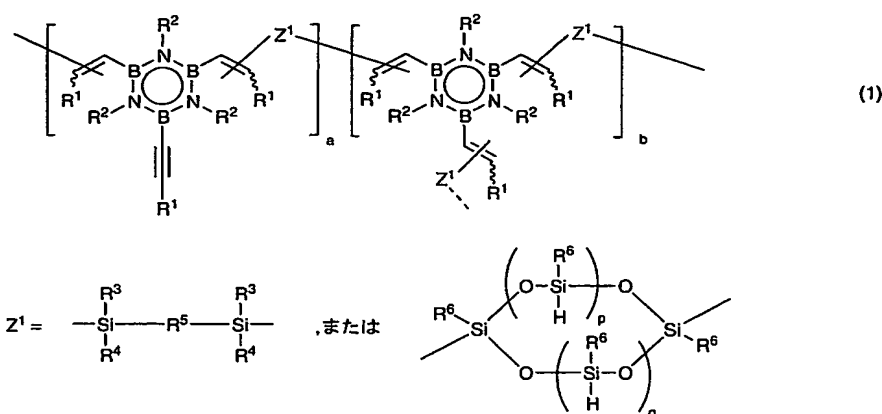
【0013】

以下、本発明の絶縁被膜の好適な実施形態について説明する。本発明の絶縁被膜は、分子構造中にボラジン骨格を有する成分を必須成分として含有するものである。このボラジン骨格を有する成分としては、主鎖又は側鎖に置換又は無置換のボラジン骨格を有する重合体であればよく、例えば、Chemical Review 誌、vol 90、pp. 73~91 (1990)、やCHEMTECH 誌、1994年7月、pp. 29~37、記載の重合体等を挙げることができる。

【0014】

さらに、成膜性及び化学的安定性の観点から、下記式(1)；

【化1】

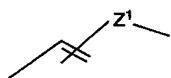


で表される繰り返し単位を有してなる有機ケイ素ボラジン系ポリマーが好ましい。

【0015】

なお、式(1)において、

【化2】



は、以下のいずれかを示し、

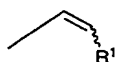
【化3】



【0016】

そして、

【化4】



は、以下のいずれかを示す。

【化5】



【0017】

また、式(1)における破線は、ボラジン残基におけるアルキニル基由来の炭素に結合が生じていることを意味する。

【0018】

ここで、式(1)中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示す。この場合、アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。また、アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。より具体的には、基 R^1 として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水

素原子等が挙げられ、これらの中では、メチル基、エチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0019】

また、式(1)において、 R^2 はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子を示し、アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。この場合、アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。また、アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。より具体的には、基 R^2 として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、フルオレニル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中では、メチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0020】

さらに、式(1)において、 R^3 及び R^4 はアルキル基、アリール基、アラルキル基又は水素原子の中から選ばれる同一又は異なる1個の基を示し、これらの中では、アルキル基、アリール基又は水素原子がより好ましい。この場合、アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。また、アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。より具体的には、基 R^3 及び R^4 として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、水素原子等が挙げられ、これらの中ではメチル基、フェニル基又は水素原子がより好ましい。

【0021】

またさらに、式(1)において、 R^5 は置換若しくは未置換の芳香族の2個の基、オキシボリ(ジメチルシロキシ)基、又は酸素原子を示す。この場合、芳香族の2個の基の炭素数は6~24、好ましくは6~12である。この芳香族の2個の基には、2個芳香族炭化水素基(アリーレン基等)の他、酸素等のヘテロ原子を連結基として含むアリーレン基等が含まれる。また、この芳香族の2個の基に結合していてもよい置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。より具体的には、基 R^5 として、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、ジフェニルエーテル基等の置換アリーレン基、酸素原子等が挙げられ、これらの中ではフェニレン基、ジフェニルエーテル基又は酸素原子がより好ましい。

【0022】

さらにまた、式(1)において、 R^6 はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。この場合、アルキル基の炭素数は1~24、好ましくは1~12である。また、アリール基の炭素数は6~20、好ましくは6~10である。さらに、アラルキル基の炭素数は7~24、好ましくは7~12である。より具体的には、基 R^6 として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0023】

また、式(1)において、*a*及び*b*は、それぞれ繰り返し単位数を表し、*a*は正の整数であって、好ましくは1~20000、より好ましくは3~10000であり、特に好ましくは5~10000である。また、*b*は0又は正の整数であって、好ましくは0~1000、より好ましくは0~100である。ただし、*a*及び*b*はそれらの構成比率を示すものであって、結合状態(ブロック共重合、ランダム共重合等)のいずれかの形態に限定されるものではない。

【0024】

このような共重合体において、*a*と*b*とのそれぞれの個数の比(*a*:*b*)は特に制限されず、*a*/*b*比がより大きい、つまり高分子主鎖中の鎖状構造の割合が比較的多い場合、溶媒に対する共重合体の溶解度が高められ且つ融点が低くなることにより、共重合体の加

工性が向上すると予想される。一方、 a/b 比がより小さい、つまり高分子主鎖中の架橋構造の割合が比較的多い場合、共重合体の耐熱性、耐燃焼性が向上すると予想される。したがって、用途等に応じて、或いは、共重合体の各モノマーユニットの構造及びその組み合わせに応じて、良好な加工性及び耐熱性、耐燃焼性を与える共重合体の最適な a/b 比の範囲を適宜設定することができる。

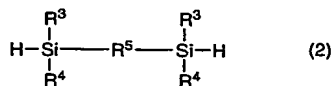
【0025】

さらに、式(1)において、 p は0又は正の整数、 q は0又は正の整数を示し、後述する n とは、 $p+q+2=n$ の関係を有する。 p の好ましい範囲は0~10であり、より好ましくは1~8である。また、 q の好ましい範囲は0~10であり、より好ましくは1~8である。

【0026】

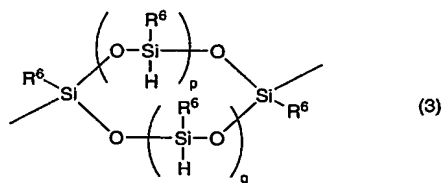
またさらに、式(1)において、 Z^1 は下記式(2)；

【化6】



又は下記式(3)；

【化7】



で表される2価の基であり、同一分子鎖において、 Z^1 が式(2)又は(3)のいずれか一方の構造で構成されていても、或いは、両方の構造が同一分子鎖内に含まれていても構わない。なお、式(2)及び(3)における R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 p 及び q は前述したものと同様である。

【0027】

このようなボラジン骨格を有する重合体の分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値の数平均分子量)は、好ましくは500~5000000、より好ましくは1000~10000000である。この分子量(M_n)が過度に低く、例えば500未満の場合、耐熱性、及び後述する絶縁被膜の機械特性が劣る傾向にあり、例えば、かかる絶縁被膜を層間絶縁膜として用いるときにプリベークが困難となったり、成膜後の平坦化をCMPで行うときに剥離等を生じ易くなるおそれがある。これに対し、この分子量(M_n)が過度に高く、例えば5000000を超えると、絶縁被膜の加工性が悪化し、例えば、かかる絶縁被膜にW等の金属プラグ形成用のヴィアホール等を所望の形状に制御し難くなるおそれがある。

【0028】

また、式(1)で表される有機ケイ素ボラジン系ポリマーは、 B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とを重合溶媒中、金属含有触媒の存在下に重合させ、重合後、その金属含有触媒を取り除くことによって製造することができる。或いは、 B 、 B' 、 B'' -トリヒドロボラジン類とビス(アルキニルシラン)類とを、無触媒下でヒドロホウ素化重合させることにより製造することができる。

【0029】

B 、 B' 、 B'' -トリアルキニルボラジン類(x)の具体例としては、 B 、 B' 、 B'' -トリエチニルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリエチニル- N 、 N' 、 N'' -トリメチルボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリ(1-プロピニル)ボラジン、 B 、 B' 、 B'' -トリフェニルエチニ

ルボラジン、B、B'、B"-トリフェニルエチニル-N、N'、N"-トリメチルボラジン、B、B'、B"-トリエチニル-N、N'、N"-トリフェニルボラジン、B、B'、B"-トリフェニルエチニル-N、N'、N"-トリフェニルボラジン、B、B'、B"-エチニル-N、N'、N"-トリベンジルボラジン、B、B'、B"-トリス(1-プロピニル)-N、N'、N"-トリメチルボラジン等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。また、1種のB、B'、B"-トリアルキニルボラジン類を単独で用いることもできるが、2種以上のB、B'、B"-トリアルキニルボラジン類を組み合わせ用いてもよい。

【0030】

ヒドロシラン類には、ビス(モノヒドロシラン)類、ビス(ジヒドロシラン)類、ビス(トリヒドロシラン)類、ポリ(ヒドロシラン)類が含まれる。具体例としては、m-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、p-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、1,5-ビス(ジメチルシリル)ナフタレン、m-ビス(メチルエチルシリル)ベンゼン、m-ビス(メチルフェニルシリル)ベンゼン、p-ビス(メチルオクチルシリル)ベンゼン、4,4'-ビス(メチルベンジルシリル)ビフェニル、4,4'-ビス(メチルフェネチルシリル)ジフェニルエーテル、m-ビス(メチルシリル)ベンゼン、m-ジシリルベンゼン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラベンジルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0031】

有機ケイ素ボラジン系ポリマーを製造する際に使用する金属含有触媒としては、特に制限されないが、一般にアセチレン類やオレフィン類のヒドロシリル化に使用されるもので、均一系金属含有触媒や不均一系金属含有触媒を用いることができる。これのなかでは、不均一系金属含有触媒が好ましく、特にB、B'、B"-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類の重合反応を促進し、反応基質および後述する重合溶媒中に金属成分が溶出せず、且つ重合終了後に濾別除去可能なものが望ましい。

【0032】

このような不均一金属含有触媒としては、白金粉末、パラジウム粉末、ニッケル粉末等の金属単体粉末、白金炭素、白金アルミナ、白金シリカ、パラジウム炭素、パラジウムアルミナ、パラジウムシリカ、ロジウム炭素、ロジウムアルミナ、ロジウムシリカ等の担持金属単体、ラネーニッケル、又は、B. Marciniak編、Comprehensive Handbook on Hydrosilylation、Pergamon Press(1992)やPolymer Journal、34、97-102(2002)に記載のポリマー担持ロジウム触媒($\text{polym-PPH}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{polym-PPH}_2 \cdot \text{RhCl}_3$ 、 $\text{polym-CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ など)やポリマー担持白金触媒($\text{Polym-CH}_2\text{SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$)(ここで、 poly はポリ(スチレン-co-ジビニルベンゼン)等の主鎖骨格を意味する。)、表面官能基化シリカゲル担持白金触媒($\text{Silica-(CH}_2)_3\text{-SH}/\text{H}_2\text{PtCl}_6$)等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、或いは、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0033】

また、触媒の使用量としては、B、B'、B"-トリアルキニルボラジン類又はヒドロシラン類のうちモル量の少ない方の原料化合物に対する金属原子のモル比が0.000001~5の範囲であると好適である。

【0034】

また、式(1)で表される有機ケイ素ボラジン系ポリマーを製造する際、系の流動性を保つこと、及び、重合後、金属含有触媒の除去を容易にすべく、重合溶媒が用いられる。

重合溶媒としては、原料と反応するものを除いた種々の溶媒を用いることができる。具体的には、芳香族炭化水素系、飽和炭化水素系、脂肪族エーテル系、芳香族エーテル系等の溶媒が挙げられ、より具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの重合溶媒は単独で用いてもよく、また、複数を組み合わせて使用してもよい。

【0035】

また、重合溶媒の使用量は、B、B'、B"-トリアルキニルボラジン類及びヒドロシラン類の総量100重量部に対して重合溶媒(s)を50~100000重量部使用することが望ましい。

【0036】

さらに、式(4)で表される有機ケイ素ボラジン系ポリマーを製造する際のB、B'、B"-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類の仕込みモル比は、B、B'、B"-トリアルキニルボラジン類1モルに対して、ヒドロシラン類が0.1~10モルの範囲であると好適であり、より好ましくは、B、B'、B"-トリアルキニルボラジン類1モルに対して、ヒドロシラン類が0.2~5モルの範囲である。

【0037】

またさらに、式(4)で表される有機ケイ素ボラジン系ポリマーを製造する際の反応温度及び反応時間は、B、B'、B"-トリアルキニルボラジン類とヒドロシラン類とが重合し、所望の分子量を有する有機ケイ素ボラジン系ポリマーが得られる条件であれば特に制限されない。具体的には、原料の反応性や触媒の活性によって異なるが、反応温度は-20℃~200℃の範囲で冷却又は加熱することができる。より好ましい反応温度としては0℃~150℃、更に好ましくは0℃~100℃の範囲とされる。一方、反応時間は好ましくは1分~10日であり、より好ましくは1時間~10日、特に好ましくは2時間~7日の範囲とされる。

【0038】

なお、重合反応は乾燥窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが望ましく、装置構成を簡略化する観点から、大気下でも行うことが可能である。

【0039】

有機ケイ素ボラジン系ポリマーの合成後、反応液を濾過して金属含有触媒を除去することにより、有機ケイ素ボラジン系ポリマーを含んだ濾液を得ることができる。濾過の方法としては、一般的に用いられる自然濾過、吸引濾過、加圧濾過等の濾過法を用いることができる。また、濾材には濾紙、濾布、樹脂膜等を使用でき、さらに、自然沈降や遠心分離等によって触媒を除去することも本発明の「濾過」の態様に含まれる。

【0040】

また、重合反応後、重合系に不溶で金属触媒由来の金属成分を吸着することができる粒子(メタルスカベンジャー)を重合系(重合液)に添加し、その後、重合液中に残留する金属成分が吸着したメタルスカベンジャーを濾別してもよい。かかる処理は、特に均一系金属含有触媒を用いた場合に金属含有量を低減するのに有効である。

【0041】

そして、このようにして得た有機ケイ素ボラジン系ポリマーを含んだ濾液を減圧濃縮又は加熱濃縮することにより溶媒を除去し、固形状のポリマーとして絶縁被膜材料としてのボラジン系樹脂組成物の原料とすることもできる。また、再沈殿、ゲル濾過カラム、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラム)カラム等により分取したもの等にかかるボラジン系樹脂組成物の原料とすることも可能である。

【0042】

また、絶縁被膜材料としてのボラジン系樹脂組成物は、前述した有機ケイ素ボラジン系ポリマーを製造する過程で得た反応液の濾液、その濾液に重合溶媒より高沸点の溶剤を加えて低沸点の重合溶媒を留去したもの(したがって、かかる高沸点の溶剤と有機ケイ素ボラジン系ポリマーの混合物となる。)、又は、固形状の有機ケイ素ボラジン系ポリマーを

溶剤中に溶解したもの等が挙げられ、それぞれの方法を用いても製造することができる。

【0043】

このようなボラジン系樹脂組成物を溶解可能な溶媒又は希釈溶剤としては、主鎖又は側鎖にボラジン骨格を有する重合体つまり有機ケイ素ボラジン系ポリマーと反応せずに溶解せしめるものが挙げられる。具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の炭化水素系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、γ-ブチロラクトン等のエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、キノリン等の含窒素溶剤、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0044】

これらの溶媒又は希釈溶剤は単独で用いてもよく、或いは、複数組み合わせ使用してもよい。溶媒又は希釈溶剤の使用量は、有機ケイ素ボラジン系ポリマーの固形分濃度が0.1~60質量%となるような量とすることが好ましい。

【0045】

また、分子構造中にボラジン骨格を含む成分ひいてはこれを含有して成る本発明の絶縁被膜には、金属成分が含有されることは好ましくなく、金属不純物含有量が30ppm以下のボラジン系樹脂組成物から形成されて成ると好ましく、10ppm以下であるとより好ましい。この金属不純物濃度が30ppmを超えると、絶縁被膜中に残留し得る金属成分に起因するリーク電流の発生が顕著となり、或いは、絶縁被膜の比誘電率が過度に上昇する等のおそれがあり、デバイス性能そのものに影響を与えることがある。

【0046】

このようなボラジン系樹脂組成物を用いて本発明による絶縁被膜を形成する方法としては、以下を例示できる。まず、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウェハ、金属基板、セラミック基板等の基体上にボラジン系樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する。それから、60~500℃、10秒~2時間程度、空气中又は窒素等の不活性ガス中でその塗膜を加熱乾燥して溶剤を除去する。これにより、ベタツキのない薄膜から成る絶縁被膜を得ることができる。この絶縁被膜の膜厚は特に制限されないものの、耐熱性等の観点から、好ましくは0.05~50μm、より好ましくは0.1~10μm、特に好ましくは0.2~5μmとされる。

【0047】

また、このように形成される絶縁被膜を用いた本発明による電子部品としては、半導体素子、液晶素子、多層配線板等の絶縁被膜を有するもの等が挙げられる。本発明の絶縁被膜は、半導体素子においては、表面保護膜、バッファークコート膜、層間絶縁膜といった絶縁膜等として、液晶素子においては表面保護膜、絶縁膜等として、多層配線基板においては、層間絶縁膜として好ましく用いることができる。

【0048】

具体的には、半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、キャパシタ、化合物半導体素子、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体素子、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリ）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶（メモリ）素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論（回路）素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等

の光電変換素子、発光素子、半導体レーザー素子等が挙げられる。また、多層配線基板としては、MCM等の高密度配線基板等が挙げられる。

【0049】

ここで、図1は、本発明による電子部品の好適な一実施形態を示す模式断面図である。メモリキャパシタセル8（電子部品）は、拡散領域1A、1Bが形成されたシリコンウェハ1（基体）上に酸化膜から成るゲート絶縁膜2Bを介して設けられたゲート電極3（ワード線として機能する。）と、その上方に設けられた対向電極8Cとの間に二層構造の層間絶縁膜5、7（絶縁被膜）が形成されたものである。ゲート電極3の側壁には、側壁酸化膜4A、4Bが形成されており、また、ゲート電極の側方における拡散領域1Bにはフィールド酸化膜2Aが形成され、素子分離がなされている。

【0050】

層間絶縁膜5は、これらのゲート電極3及びフィールド酸化膜2A上に被着されており、上述したボラジン系樹脂組成物をスピコートして形成されたものである。層間絶縁膜5におけるゲート電極3近傍にはビット線として機能する電極6が埋め込まれたコンタクトホール5Aが形成されている。さらに、平坦化された層間絶縁膜5上には平坦化された層間絶縁膜7が被着されており、両者を貫通するように形成されたコンタクトホール7Aには蓄積電極8Aが埋め込まれている。層間絶縁膜7は、層間絶縁膜5と同様にボラジン系樹脂組成物をスピコートして形成されたものである。そして、蓄積電極8A上に高誘電体から成るキャパシタ絶縁膜8Bを介して対向電極8Cが設けられている。なお、層間絶縁膜5、7は同一の組成を有していても異なる組成を有していてもよい。

【0051】

このように構成された本発明の絶縁被膜が形成されたメモリキャパシタセル8等の電子部品によれば、絶縁被膜の比誘電率が従来に比して十分に低減されるので、信号伝搬における配線遅延時間を十分に短縮できると共に、リーク電流の発生を有効に防止できる。その結果、素子の高性能化を達成できると同時に高信頼性をも実現できる。

【実施例】

【0052】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0053】

〈製造例1〉

（ボラジン系樹脂組成物1の製造）

B、B'、B"-トリエチニル-N、N'、N"-トリメチルボラジン0.50mmol、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン0.50mmolをエチルベンゼン4mlに溶解し、5%白金アルミナ（白金換算で0.1mmol）を加え、窒素下50℃で7日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーであるB、B'、B"-トリエチニル-N、N'、N"-トリメチルボラジンとp-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンのピークが消失していることを確認した。また、GPC分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 2500$ （ $M_w/M_n = 2.0$ ）であった。白金アルミナ触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物1を得た。

【0054】

〈製造例2〉

（ボラジン系樹脂組成物2の製造）

B、B'、B"-トリエチニル-N、N'、N"-トリメチルボラジン0.50mmol、1,3,5,7-тетраметилсиклотетрашироксан0.50mmolをエチルベンゼン4mlに溶解し、5%白金アルミナ（白金換算で0.1mmol）を加え、窒素下50℃で7日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーであるB、B'、B"-トリエチニル-N、N'、N"-トリメチルボラジンのピークが消失していることを確認した。また、GPC分析から生成物の分子

量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 3000$ ($M_w/M_n = 2.2$) であった。白金アルミナ触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物2を得た。

【0055】

〈製造例3〉

（ボラジン系樹脂組成物3の製造）

B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン 0.50 mmol、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン 0.50 mmol をエチルベンゼン 4 ml に溶解し、Polymer Journal、34、97-102（2002）に記載のポリマー担持白金触媒（Polymer-CH₂SH/H₂PtCl₆）（白金換算で 0.01 mmol）を加え、窒素下 50℃ で 5 日間撹拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジンと p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 3800$ ($M_w/M_n = 2.5$) であった。ポリマー担持白金触媒を含む反応液をADVANTEC社製ディスポーザブルメンブランフィルターユニットで濾過し、ボラジン系樹脂組成物3を得た。

【0056】

〈製造例4〉

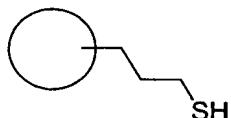
（ボラジン系樹脂組成物4の製造）

B, B', B"-トリス（1'-プロピニル）-N, N', N"-トリメチルボラジン 3.6 g（15 mmol）、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 3.6 g（15 mmol）をメシチレン 150 ml に溶解し、白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含有）30 μ l を加え、窒素下 40℃ で 1 日間撹拌した。そこへ白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含有）30 μ l を追加し、窒素下 40℃ で 1 日間撹拌した。続いて、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.36 g（1.5 mmol）を加え、窒素下 40℃ で 1 日間撹拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー（GC）分析を行なったところ、モノマーである B, B', B"-トリス（1'-プロピニル）-N, N', N"-トリメチルボラジンと 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのピークが消失していることを確認した。また、GPC 分析から生成物の分子量（標準ポリスチレン基準）は、 $M_n = 11000$ ($M_w/M_n = 2.9$) であった。

【0057】

この反応液に式（4）のメタルスカベンジャー（3-メルカプトプロピル-官能基化シリカゲル、アルドリッチ社製）1.0 g を加え、室温で 2 時間撹拌した。その後、白金が吸着したメタルスカベンジャーをADVANTEC社製 PTFE メンブランフィルター上で濾過し、本発明のボラジン系樹脂組成物4を得た。

【化8】



(4)

【0058】

〈製造例5〉

（白金含有ボラジン系樹脂組成物5の製造）

B, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジン 0.50 mmol、p-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン 0.50 mmol をエチルベンゼン 8 ml に溶解し、均一系金属触媒の白金ジビニルテトラメチルジシロキサンのキシレン溶液（白金 2% 含

有) 15 μ l を加え、窒素下室温で3日間攪拌した。反応液の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行なったところ、モノマーであるB, B', B"-トリエチニル-N, N', N"-トリメチルボラジンとp-ビス (ジメチルシリル) ベンゼンのピークは消失していることを確認した。また、GPC分析から生成物の分子量 (標準ポリスチレン基準) は、 $M_n = 4300$ ($M_w/M_n = 2.5$) であった。この反応液をボラジン系樹脂組成物5とした。

【0059】

〈実施例1〉

(絶縁被膜1の製造)

製造例1で得たボラジン系樹脂組成物1をフィルター濾過し、濾液を低抵抗率シリコンウェハ (基体; 抵抗率 $<10\Omega\text{cm}$) 上に滴下してスピコートした。次いで、このシリコンウェハを窒素雰囲気中ホットプレートで200℃で1時間加熱した後、300℃で30分、400℃で30分間ベークして、本発明の絶縁被膜1を得た。

【0060】

〈実施例2〉

(絶縁被膜2の製造)

ボラジン系樹脂組成物1の代わりに製造例2で得たボラジン系樹脂組成物2を用いたこと以外は実施例1と同様にして本発明の絶縁被膜2を得た。

【0061】

〈実施例3〉

(絶縁被膜3の製造)

ボラジン系樹脂組成物1の代わりに製造例3で得たボラジン系樹脂組成物3を用いたこと以外は実施例1と同様にして本発明の絶縁被膜3を得た。

【0062】

〈実施例4〉

(絶縁被膜4の製造)

ボラジン系樹脂組成物1の代わりに製造例4で得たボラジン系樹脂組成物4を用いたこと以外は実施例1と同様にして本発明の絶縁被膜4を得た。

【0063】

〈比較例1〉

(絶縁被膜5の製造)

ボラジン系樹脂組成物1の代わりに製造例5で得たボラジン系樹脂組成物5を用いたこと以外は実施例1と同様にして絶縁被膜5を得た。

【0064】

〈金属含有量測定〉

ボラジン系樹脂組成物の金属含有量を、島津製作所製AA-6650Gを用いて原子吸光法により測定した。ボラジン系樹脂組成物1～5に含まれる白金濃度を表1に示す。

【表 1】

ポラジン系樹脂組成物	白金濃度 (ppm)
1 (製造例 1)	2
2 (製造例 2)	2
3 (製造例 3)	6
4 (製造例 4)	2
5 (製造例 5)	50

【0065】

〈比誘電率測定〉

各実施例及び比較例で得た各絶縁被膜の比誘電率を測定した。ここで、本発明における絶縁被膜の「比誘電率」とは、 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $40 \pm 10\%$ の雰囲気下で測定された値をいい、Al 金属と N 型低抵抗率基板 (Siウエハ) 間の電荷容量の測定から求められる。

【0066】

具体的には、各実施例及び比較例で絶縁被膜を形成した後、絶縁被膜上に、真空蒸着装置で Al 金属を直径 2 mm の円で、厚さ約 $0.1 \mu\text{m}$ になるように真空蒸着する。これにより、絶縁被膜が Al 金属と低抵抗率基板との間に配置された構造が形成される。次に、この構造体の電荷容量を、LF インピーダンスアナライザー (横河電機社製: HP4192A) に誘電体テスト・フィクスチャー (横河電機製: HP16451B) を接続した装置を用い、使用周波数 1 MHz にて測定した。

【0067】

そして、電荷容量の測定値を下記式；

絶縁被膜の比誘電率 $= 3.597 \times 10^{-2} \times \text{電荷容量 (pF)} \times \text{絶縁被膜の膜厚 } (\mu\text{m})$

に代入し、絶縁被膜の比誘電率を算出した。なお、絶縁被膜の膜厚としては、ガートナー製のエリプソメーター L116B で測定した値を用いた。

【0068】

〈リーク電流測定〉

比誘電率を測定した各ウエハを用い、リーク電流測定装置を使用してリーク電流を測定した。

【0069】

〈ヤング率測定〉

各絶縁被膜に対して、MTS 社製のナノインデントー DCM を用い、膜強度の指標としてヤング率を測定した。

【0070】

絶縁被膜 1～5 の比誘電率、リーク電流、及びヤング率の測定結果を表 2 に示す。

【表 2】

絶縁被膜	比誘電率 (-)	リーク電流 (A/cm ²)	ヤング率 (GPa)
1 (実施例 1)	2. 1	1×10^{-9}	8
2 (実施例 2)	2. 1	1×10^{-9}	9
3 (実施例 3)	2. 2	2×10^{-9}	9
4 (実施例 4)	2. 3	1×10^{-9}	7
5 (比較例 1)	2. 7	1×10^{-7}	9

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図 1】 本発明による電子部品の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【符号の説明】

【0072】

1...シリコンウェハ (基体)、1 A, 1 B...拡散領域、2 A...フィールド酸化膜、2 B...ゲート絶縁膜、3...ゲート電極、4 A, 4 B...側壁酸化膜、5, 7...層間絶縁膜 (絶縁被膜)、5 A, 7 A...コンタクトホール、6...ビット線、8...メモリセルキャパシタ (電子部品)、8 A...蓄積電極、8 B...キャパシタ絶縁膜、8 C...対向電極。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械強度及び電気特性を十分に高めることができる絶縁被膜等を提供する。

【解決手段】 メモリキャパシタセル 8 に備わる層間絶縁膜 5, 7 (絶縁被膜) は、シリコンウェハ 1 上に設けられたゲート電極 3 と対向電極 8 C との間に形成されたものである。層間絶縁膜 5, 7 は有機ケイ素ボラジン系ポリマーを含んで成り、比誘電率が 2.6 以下とされ、また、ヤング率が 5 GPa 以上であり、且つ、リーク電流が $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下のものである。

【選択図】 図 1

特願 2003-317568

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 1 7 5 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所